

#  
S  
Priority  
Rec'd  
7/18/02

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of )

Keitaro AOSHIMA ) Group Art Unit: Not Assigned

Application No.: N/A ) Examiner: Not Assigned

Filed: March 5, 2002 )

For: PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE )  
PRECURSOR )



CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2001-61475

Filed: March 6, 2001

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: March 5, 2002

By: Platon N. Mandros, for

Platon N. Mandros

Registration No. 22,124

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1050 U.S. PTO  
10/087834  
03/05/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application: 2001年 3月 6日

出願番号  
Application Number: 特願 2001-061475

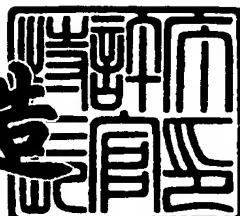
[ST.10/C]: [JP 2001-061475]

出願人  
Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

2002年 2月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特 2002-3004550

【書類名】 特許願  
【整理番号】 FSP-01135  
【提出日】 平成13年 3月 6日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 7/11  
B41C 1/055 501

## 【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 青島 桂太郎

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005201  
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100079049

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、光熱変換剤と架橋性或いは重合性化合物とを含有し、光又は熱の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が低下する感光層と、疎水性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子を含有するオーバーコート層と、を順次設けてなる平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外線波長域に感応性を有する平版印刷版原版に関し、詳しくは、コンピュータ等のデジタル信号から赤外線レーザを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能なネガ型平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザおよび半導体レーザ（以下、「赤外線レーザ」という場合がある。）は、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになった。これらの赤外線レーザは、コンピュータ等のデジタルデータにより直接印刷版を製版する際の記録光源として非常に有用である。従って、このような赤外線記録光源に対し、感応性の高い画像記録材料、即ち、赤外線照射により現像液に対する溶解性が大きく変化する画像記録材料への要望が近年高まっている。

【0003】

このような赤外線レーザにて記録可能なネガ型の画像記録材料として、赤外線吸収剤、酸発生剤、レゾール樹脂及びノボラック樹脂より成る記録材料がU.S.5,340,699号に記載されている。しかしながら、このようなネガ型の画像記録材料は、画像形成のためにはレーザ露光後に加熱処理が必要であり、このため、露光後の加熱処理を必要としないネガ型の画像記録材料が所望されていた。

また、高出力レーザを用いた高パワー密度の露光を用いる方法では、露光領域

に瞬間的な露光時間の間に大量の光エネルギーが集中照射して、光エネルギーを効率的に熱エネルギーに変換し、その熱により化学変化、相変化、形態や構造の変化などの熱変化を起こさせ、その変化を画像記録に利用するが、従来の平版印刷版原版の感光層において、記録感度を向上させるため赤外線吸収剤の添加量を増加させると、感光層のアブレーション（飛散）によって、レーザー露光装置や光源が汚染される可能性がある。

## 【0004】

このような、画像形成性の向上とアブレーションの抑制という二つの目的を達成するためのネガ型画像形成材料としては、例えば、WO97/00777号には、2層構造の感光層を有するネガ型の画像形成材料が記載されている。この構成では、露光面である表層が感光性を有するため、アブレーションが生じやすいという問題点があり、さらに、強固な画像を得るために後露光も必須であった。また、アブレーションの抑制という観点からは、現像時に除去し得る水溶性のポリマーからなるオーバーコート層を設ける方法も挙げられるが、このようなオーバーコート層は非画像部では感光層と共に容易に除去されるものの、画像部領域上に残存した場合、インクの着肉不良による大量の損紙の発生が懸念される。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて、コンピューター等のデジタルデータから記録することにより直接製版が可能であり、赤外線レーザに対し高感度で記録時の感光層のアブレーションが抑制され、且つ、印刷時の着肉不良による損紙の発生を抑制しうるネガ型平版印刷版原版を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、赤外線を放射して直接製版することのできるネガ型平版印刷版原版の層構成と表面層の特性とに着目して銳意検討した結果、平版印刷版原版表面に、レーザー露光による感度を有さず、アルカリ現像液に対する溶解性が良好で、且つ、疎水性の特性を有するオーバーコート層を設けることで、上記問題点

を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

## 【0007】

即ち、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、光熱変換剤と架橋性或いは重合性化合物とを含有し、光又は熱の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が低下する感光層と、疎水性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子を含有するオーバーコート層と、を順次設けてなることを特徴とする。

なお、本発明においては、疎水性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子を、適宜、単に「アルカリ水可溶性高分子」と称する。また、「光又は熱の作用により」という表記は「光及び熱、双方の作用による」ものを包含するものとする。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は、ネガ型の感光層と、疎水性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子を含有するオーバーコート層と、を順次設けてなることを特徴とする。これらの層はこの順に設けられていればよく、本発明の効果を損なわない限りにおいて、さらに、中間層、バックコート層などの公知の層を設けたものであってもよい。

## 【0009】

まず、本発明の特徴的な構成であるオーバーコート層の構成成分について説明する。

## 【疎水性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子】

本発明のオーバーコート層は、疎水性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子を主成分として含有する。この高分子化合物は被膜形成性に優れるため、それ自体で層を形成することができる。

本発明に用いられる疎水性のアルカリ水可溶性高分子には特に制限はなく、分子内にアルカリ可溶性基を有し、被膜形成を有するものであれば、いずれものも使用することができる。

## 【0010】

また、本発明における疎水性とは、水との接触角（空中水滴接触角）に換算し

て30°以上であるものを指し、好ましくは50°以上のものである。したがって、被膜を形成した場合の表面の水との接触角が30°未満のものは、感光層表面に残存した場合にインクの着肉不良を引き起こす虞があり、本発明のオーバーコート層の成分としては好ましくない。接触角の測定方法は、公知の方法が適用でき、例えば、協和界面科学（株）製、CA-Zなどの市販の装置を用いて接触角（空中水滴）を測定する方法などを適用することができる。

## 【0011】

本発明におけるアルカリ水可溶性高分子に導入されるアルカリ可溶性基としては、カルボン酸、リンの酸素酸、硫黄の酸素酸、イミド基、スルホンイミド基、スルホニルイミド基、フェノール性水酸基とは、高分子中の主鎖および／または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。従って、本発明に係るオーバーコート層は、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有する。

これらの中でも、下記（1）～（6）に挙げる酸性基を高分子の主鎖および／または側鎖中に有するものが、アルカリ性現像液に対する溶解性の点で好ましい

## 【0012】

- (1) フェノール性水酸基 ( $-Ar-OH$ )
- (2) スルホンアミド基 ( $-SO_2-NH-R$ )
- (3) 置換スルホンアミド系酸基 (以下、「活性イミド基」という。)  
[ $-SO_2-NHCOR$ 、 $-SO_2-NHSO_2R$ 、 $-CONHSO_2R$ ]
- (4) カルボン酸基 ( $-CO_2H$ )
- (5) スルホン酸基 ( $-SO_3H$ )
- (6) リン酸基 ( $-OP(OH)_2$ )

## 【0013】

上記（1）～（6）中、 $Ar$ は置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、 $R$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

## 【0014】

上記（1）～（6）より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子の中

でも、(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基および(3)活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が好ましく、特に、(1)フェノール基または(2)スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子が、アルカリ性現像液に対する溶解性、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

## 【0015】

上記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1) フェノール基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、ノボラック樹脂や側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマー等が挙げられる。ノボラック樹脂としては、フェノール類とアルデヒド類を酸性条件下で縮合させた樹脂が挙げられる。

中でも、例えば、フェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、p-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、o-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、オクチルフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-又はm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)の混合物とホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂等が好ましい。

ノボラック樹脂は、重量平均分子量が800～200000で、数平均分子量が400～60,000のものが好ましい。

## 【0016】

また、側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマーも好ましく、該ポリマー中のヒドロキシアリール基としては、OH基が1以上結合したアリール基が挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基等が挙げられ、中でも、入手の容易性及び物性の観点から、フェニル基又はナフチル基が好ましい。

従って、ヒドロキシアリール基としては、ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキ

シフェニル基、トリヒドロキシフェニル基、テトラヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基等が好ましい。

これらのヒドロキシアリール基は、さらに、ハロゲン原子、炭素数20以下の炭化水素基、炭素数20以下のアルコキシ基、炭素数20以下のアリールオキシ基等の置換基を有していてもよい。

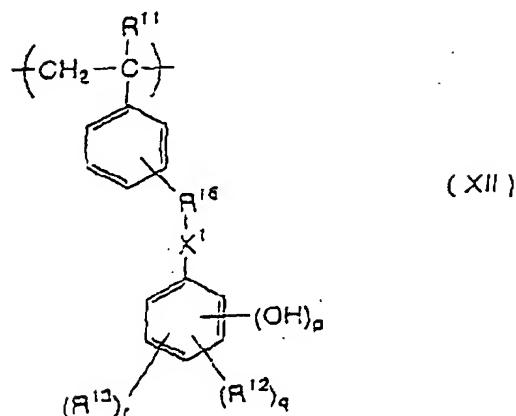
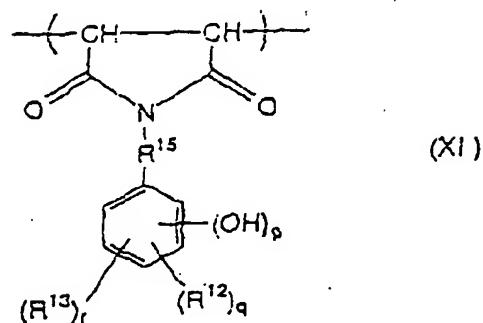
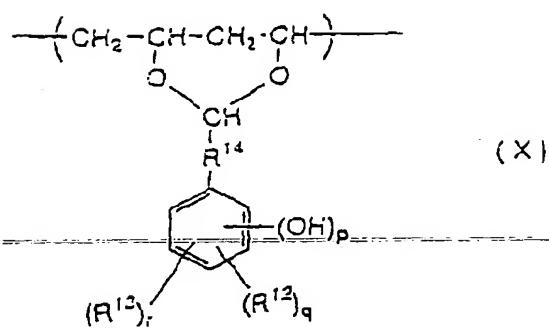
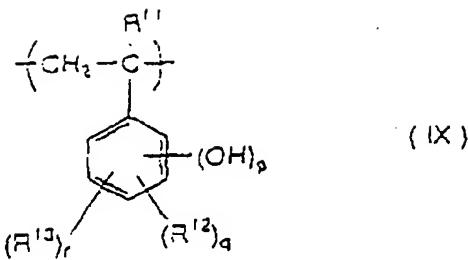
ヒドロキシアリール基は、ポリマーを構成する主鎖に側鎖としてペンドント状に結合しているが、主鎖との間に連結基を有していてもよい。

【0017】

本実施の形態に使用可能な、側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマーとしては、例えば、下記一般式（IX）～（XII）で表される構成単位のうちのいずれか1種を含むポリマーを挙げることができ、このようなポリマーについては、本発明者が先に提案した特願2000-144732号明細書段落番号【0016】乃至【0030】において詳述され、これらを本発明にも適用することができる。

【0018】

### 【化 1】



[0019]

一般式 (IX) ~ (XII) 中、 $R^{11}$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $R^{12}$  及

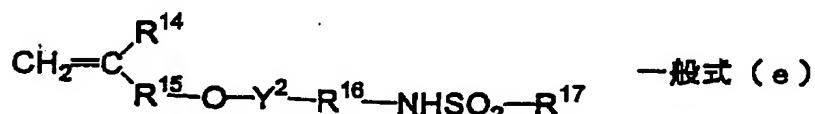
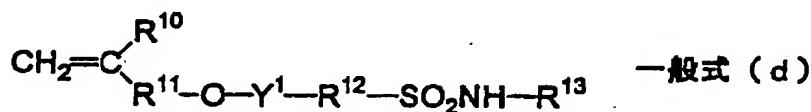
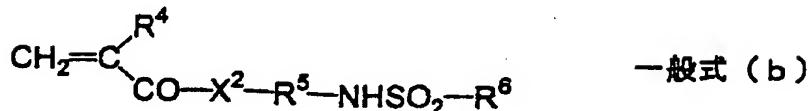
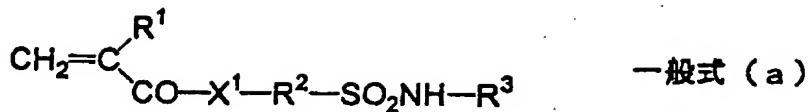
びR<sup>13</sup>は、同じでも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数10以下の炭化水素基、炭素数10以下のアルコキシ基又は炭素数10以下のアリルオキシ基を表す。また、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>が結合、縮環してベンゼン環やシクロヘキサン環を形成していてもよい。R<sup>14</sup>は、単結合又は炭素数20以下の2価の炭化水素基を表す。R<sup>15</sup>は、単結合又は炭素数20以下の2価の炭化水素基を表す。R<sup>16</sup>は、単結合又は炭素数10以下の2価の炭化水素基を表す。X1は、単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を表す。pは、1～4の整数を表す。q及びrは、それぞれ独立に0～3の整数を表す。

## 【0020】

(2) スルホニアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、スルホニアミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホニアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式(a)～一般式(e)で示される化合物が挙げられる。

## 【0021】

【化2】



【0022】

式中、 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ は、それぞれ $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^7-$ を示す。 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{16}$ は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^{13}$ は、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^{17}$ は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{14}$ は、水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{15}$ は、それぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1

～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、それぞれ単結合又は-CO-を表す。

## 【0023】

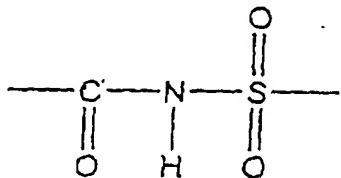
一般式(a)～一般式(e)で表される化合物のうち、本発明のネガ型平版印刷版原版では、特に、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

## 【0024】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物を挙げることができる。

## 【0025】

## 【化3】



## 【0026】

具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

## 【0027】

(4) カルボン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由

来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ水可溶性高分子としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

【0028】

本発明のネガ型平版印刷版用材料に用いるアルカリ水可溶性高分子を構成する、前記(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることができる。

【0029】

共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0030】

前記共重合体は、共重合させる(1)～(6)より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に10モル%以上含まれているものが好ましく、20モル%以上含まれているものがより好ましい。10モル%未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。

本発明では、化合物を共重合して共重合体を形成する場合、その化合物として、前記(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物を用いることもできる。(1)～(6)の酸性基を含まない他の化合物の例としては、下記(m1)～(m11)に挙げる化合物を例示することができる。

【0031】

(m1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、

N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【0032】

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

【0033】

(m7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

【0034】

(m10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイ

ル) メタクリルアミド等の不飽和イミド。

## 【0035】

本発明においてオーバーコート層の構成成分として用いる疎水性のアルカリ水可溶性高分子としては、単独重合体、共重合体の別に関わらず、重量平均分子量が2000以上で、数平均分子量が500以上のものが感度および現像ラチチュードの点で好ましく、さらに好ましくは重量平均分子量が5000~30000で、数平均分子量が800~250000の範囲のものである。また、多分散度（重量平均分子量/数平均分子量）が1.1~1.0のものが好ましい。

## 【0036】

本発明において共重合体を用いる場合、その主鎖および/または側鎖を構成する、前記(1)~(6)より選ばれる酸性基を有する化合物に由来する最小構成単位と、主鎖の一部および/または側鎖を構成する(1)~(6)の酸性基を含まない他の最小構成単位と、の配合重量比は、効果の観点から、50:50~5:95の範囲にあるものが好ましく、40:60~10:90の範囲にあるものがより好ましい。

## 【0037】

本発明における疎水性のアルカリ水可溶性高分子としては、特にアルカリ可溶性基として、カルボン酸、リンの酸素酸、硫黄の酸素酸、イミド基、スルホンイミド基、スルホニルイミド基、フェノール性水酸基を有するものが好ましく、物性の観点からは、pKa（酸解離定数）が14以下である酸基が好ましい。

これらの官能基（酸基）は、高分子をアルカリ可溶性となし得るが、一方で、親水性を高める作用もある。従って、高分子中の官能基の含有量は、アルカリ可溶性を損なわない範囲において低いことが好ましい。好ましい官能基含有量は、高分子1g当たりの当量数として、0.1~1.2ミリ当量であり、さらに好ましくは0.5~8ミリ当量である。

前記アルカリ水可溶性高分子は、それぞれ1種類のみを使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

このアルカリ水可溶性高分子は、オーバーコート層を構成する材料の全固形分の100%を占めていてもよいが、層形成性や被膜特性向上のための他の成分を

併用することを考慮すれば、30～99重量%の範囲で用いるのが好ましく、45～95重量%の範囲で用いるのがより好ましい。

アルカリ水可溶性高分子の上記使用量が30重量%未満であると、オーバーコート層の層形成性及び被膜特性が低下する傾向があるため好ましくない。

#### 【0038】

本発明に係るオーバーコート層には上記のほか、必要に応じて種々の添加剤を併用することができる。

例えば、特開平11-174681号公報段落番号【0067】以降にポジ型感光性組成物に添加しうる「その他の成分」として記載されているオニウム塩、芳香族スルホン酸エステル等の熱分解性化合物は画像部の溶解阻止性を調整するのに好適であり、その他、同公報に「その他の成分」として記載されている環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類などの感度向上に有用な添加物、界面活性剤、焼き出し剤、画像着色剤としての染料、顔料なども本発明に同様に使用することができる。

さらに、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、さらには、特開平8-276558号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、特開平11-160860号公報に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物等も目的に応じて適宜、添加することができる。

#### 【0039】

なお、本発明におけるオーバーコート層は、ひとつには感光層のアブレーションを抑制する目的で設けられるものであり、この観点からは、光又は熱に感応する成分を含まず、この層自体が光又は熱に感応性を有しないことが好ましい。

#### 【0040】

オーバーコート層の塗布量についていえば、塗布、乾燥後に得られる塗布量（固体分）は、用途によって異なるが、一般的には、0.01～2.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.05～1.0g/m<sup>2</sup>の範囲であることがより好ましい。また、塗布後の膜厚は、0.01～2.0μmの範囲であることが好ましく、0.05～1.0μmの範囲であることがより好ましい。オーバーコート層の膜厚が薄すぎるとアブレーションの抑制効果が不充分となり、厚すぎると感度が低下する傾

向がある。赤外線吸収剤などの物質を含有せず光透過性に優れるオーバーコート層の膜厚に起因する感度低下の原因は明確ではないが、赤外線レーザ露光により発生した熱が厚みのあるオーバーコート層へも拡散してしまい、感光層において充分に到達温度が上昇せず、露光エネルギーが画像形成に効率よく使用されないためと推定される。

## 【0041】

〔架橋性或いは重合性化合物を含有し、光又は熱の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が低下する感光層〕

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、赤外線感応性の感光層、前記オーバーコート層を順次設けてなるが、次に、この感光層について説明する。

感光層は、支持体上に、直接、或いは任意に設けらる下塗り層、中間層を介して設けられる。本発明の感光層は、架橋性或いは重合性化合物を含有しており、加熱されるか、或いは、赤外線レーザ露光され、それにより赤外線吸収剤が熱を発生し、その熱により架橋性或いは重合性化合物の共有結合形成反応がおこり、露光（加熱）部のみが硬化してアルカリ現像液に対する溶解性が低下し、アルカリ現像液に対する非浸透性の特性を発現する一方、未露光部では、アルカリ現像液に対する可溶性の特性が維持されて高い可溶性を示し、残膜のない画質の良好なネガ型の画像を形成する。

## 【0042】

このような共有結合を形成し得る反応には、特に制限はなく、感光層がアルカリ現像液に対する可溶性を低下させ、必要な強度を有する画像を形成することができれば、その反応は、公知のラジカル重合反応、カチオン重合反応、アニオン重合反応、縮重合反応、付加重合反応などのいずれであってもよく、また、重合性の官能基を有するポリマー同志が架橋により結合され、硬化する反応であってもかまわない。

このように共有結合を形成して硬化する感光層の代表的なものの1つとして、光重合層が挙げられる。光重合層には、（A）赤外線吸収剤と（B）ラジカル発生剤（ラジカル重合開始剤）と発生したラジカルにより重合反応を起こして硬化する（C）ラジカル重合性化合物とを含有し、好ましくはさらに（D）バインダ

ーポリマーを含有する。露光或いは加熱領域における熱により、オニウム塩等のラジカル重合開始剤が分解し、ラジカルを発生する。ラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有し、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれ、発生したラジカルにより連鎖的に重合反応が生起し、硬化する。

## 【0043】

また、感光層の他の態様としては、酸架橋層が挙げられる。酸架橋層には、(E)光又は熱により酸を発生する化合物(以下、酸発生剤と称する)と、(F)発生した酸により架橋する架橋性化合物(以下、架橋剤と称する)とを含有し、さらに、これらを含有する層を形成するための、酸の存在下で架橋剤と反応しうる(G)アルカリ可溶性ポリマーを含む。この酸架橋層においては、光照射又は加熱により、酸発生剤が分解して発生した酸が、架橋剤の働きを促進し、架橋剤同士あるいは架橋剤とバインダーポリマーとの間で強固な架橋構造が形成され、これにより、アルカリ可溶性が低下して、現像剤に不溶となる。このとき、赤外線レーザのエネルギーを効率よく使用するため、感光層中には(A)赤外線吸収剤を配合することが好ましい態様である。

## 【0044】

ネガ型平版印刷版原版の感光層に用いられる各化合物について以下に述べる。

## 〔(A) 赤外線吸収剤〕

本発明に係る平版印刷版原版の感光層は、この赤外線吸収剤を含有することで赤外線を発するレーザで画像記録可能な構成となる。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有していれば特に制限はなく、公知の赤外線吸収剤を適宜選択して用いることができる。赤外線吸収剤が赤外線レーザにより露光され、発生した熱により、ラジカル発生剤や酸発生剤が分解し、ラジカルや酸を発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

## 【0045】

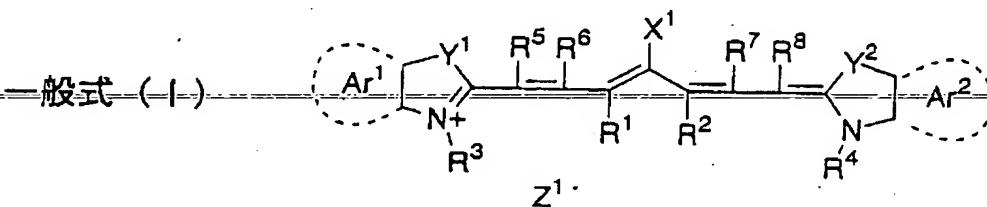
染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には

、例えば、特開平10-39509号公報の段落番号【0050】～【0051】に記載のものを挙げることができる。

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式(I)で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0046】

【化4】



【0047】

一般式(I)中、 $X^1$ は、ハロゲン原子、 $X^2-L^1$ または $N-L^2-L^3$ を示す。ここで、 $X^2$ は酸素原子または、硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示し、 $L^2$ 及び $L^3$ はそれぞれ独立に炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 $R^1$ および $R^2$ は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 $R^1$ と $R^2$ とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

$A r^1$ 、 $A r^2$ は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。 $Y^1$ 、 $Y^2$ は、それぞれ同じでも異なっていても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、それぞれ同じでも異なっていても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子

である。また、 $Z^{1-}$ は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 $Z^{1-}$ は必要ない。好ましい $Z^{1-}$ は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロfosフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

## 【0048】

本発明において、好適に用いることのできる一般式（I）で示されるシアニン色素の具体例としては、特願平11-310623号明細書の段落番号【0017】～【0019】に記載されたものを挙げることができる。

## 【0049】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。

## 【0050】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。これらの顔料の詳細は、特開平10-39509号公報の段落番号【0052】～【0054】に詳細に記載されており、これらを本発明にも適用することができる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

## 【0051】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型平版印刷版原版を作成した際に、感光層の波長760nm～1200nmの範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1～3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。感光

層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に感光層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

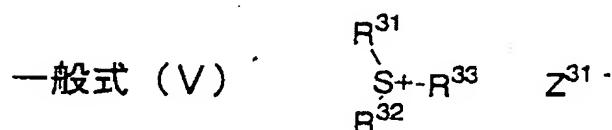
## 【0052】

## 〔(B) ラジカルを発生する化合物〕

本発明において好適に用いられるラジカルを発生する化合物としては、オニウム塩が挙げられ、具体的には、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩である。これらのオニウム塩は酸発生剤としての機能も有するが、後述するラジカル重合性化合物と併用する際には、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (III) ~ (V) で表されるオニウム塩である。

## 【0053】

## 【化5】



## 【0054】

式 (III) 中、 $\text{Ar}^{11}$  と  $\text{Ar}^{12}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していても良

い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $Z^{11-}$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロfosフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

## 【0055】

式(IV)中、 $A_r^{21}$ は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基または、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $Z^{21-}$ は $Z^{11-}$ と同義の対イオンを表す。

## 【0056】

式(V)中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 及び $R^{33}$ は、それぞれ同じでも異なっていても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $Z^{31-}$ は $Z^{11-}$ と同義の対イオンを表す。

本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、本願出願人が先に提案した特願平11-310623号明細書の段落番号【0030】～【0033】に記載されたものや特願2000-160323号明細書の段落番号【0015】～【0046】に記載されたものを挙げることができる。

## 【0057】

本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸

収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

## 【0058】

これらのオニウム塩は、感光層塗布液の全固形分に対し0.1～50重量%、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%の割合で感光層塗布液中に添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのオニウム塩は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらのオニウム塩は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

## 【0-0-5-9】

## 【(C) ラジカル重合性化合物】

本発明に係る感光層に使用されるラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。この様な化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応

物、さらに、ハロゲン基やトシリオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

## 【0060】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物であるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、イタコン酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、マレイン酸エステルの具体例は、特願平11-310623号明細書の段落番号【0037】～【0042】に記載されており、これらを本発明にも適用することができる。

## 【0061】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

## 【0062】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスーアクリルアミド、メチレンビスーエタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスーアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスーエタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド等がある。

## 【0063】

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有すものをあげる事ができる。

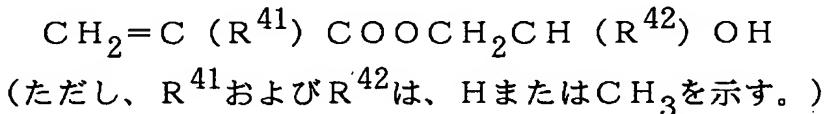
## 【0064】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-

41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(VI)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

## 【0065】

一般式(VI)



## 【0066】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

## 【0067】

さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

## 【0068】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することが

できる。

## 【0069】

これらのラジカル重合性化合物について、どの様な構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料の性能設計にあわせて、任意に設定できる。感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基を有する化合物（例えば、アクリル酸エステル系化合物、メタクリル酸エステル系化合物、スチレン系化合物等）を組み合わせて用いることで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。

ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5~80重量%、好ましくは20~75重量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、ラジカル重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

## 【0070】

## 〔(D) バインダーポリマー〕

本発明においては、さらにバインダーポリマーを使用することが好ましく、バインダーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、感光層を形成するための皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-7104

8号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

## 【0071】

特にこれらの中で、ベンジル基またはアリル基と、カルボキシル基を側鎖に有する(メタ)アクリル樹脂が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

また、バインダーポリマーとして、前記オーバーコート層に用いた「アルカリ水可溶性高分子」を用いることもできる。

## 【0072】

本発明で使用されるバインダーポリマーは単独で用いても混合して用いてもよい。これらポリマーは、感光層塗布液の全固形分に対し20~95重量%、好ましくは30~90重量%の割合で感光層中に添加される。添加量が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。またラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機ポリマーは、重量比で1/9~7/3の範囲とするのが好ましい。

## 【0073】

次に、酸架橋層の構成成分について説明する。ここで用いられる赤外線吸収剤は、必ずしも必須の成分ではないが、感度向上の観点からは、赤外線吸収剤を含有することが好ましい。酸架橋層に用い得る赤外線吸収剤としては、前記光重合層において説明した(A)赤外線吸収剤と同様のものを挙げることができる。

好ましい含有量は、先に感光層の欄で述べたのと同様に、感光層の光学感度を0.1~3.0の間としうる量であることが好ましい。

## 【0074】

## 〔(E)酸発生剤〕

本実施の形態において、熱により分解して酸を発生する酸発生剤は、200~

500 nmの波長領域の光を照射する又は100°C以上に加熱することにより、酸を発生する化合物をいう。

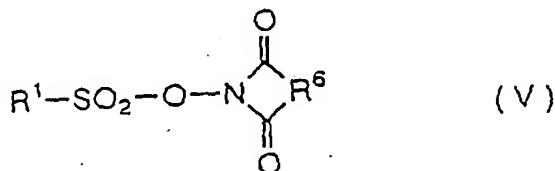
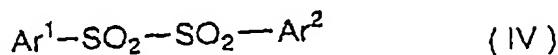
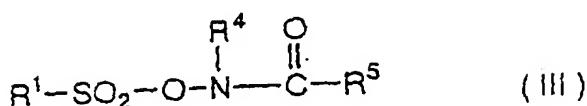
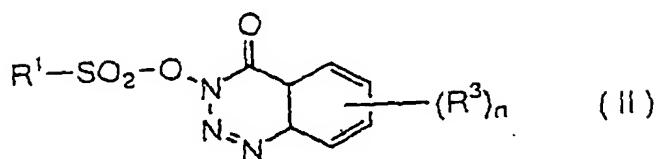
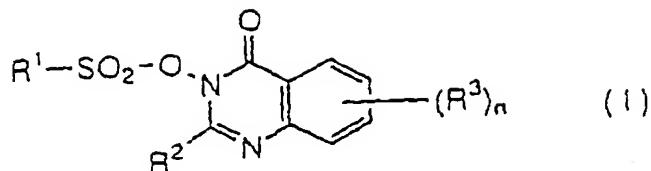
前記酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、或いは、マイクロレジスト等に使用されている公知の酸発生剤等、熱分解して酸を発生しうる、公知の化合物及びそれらの混合物等が挙げられる。

このような酸発生剤の例としては、本発明者が先に提案した特願2000-144732号明細書段落番号【0089】乃至【0091】において例示した公知の化合物を挙げることができる。

これら酸発生剤のうち、下記一般式(I)～(V)で表される化合物が好ましい。

【0075】

【化6】



【0076】

前記一般式 (I) ~ (V) 中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は、同一でも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい炭素数 20 以下の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$  は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 10 以下の炭化水素基又は炭素数 10 以下のアルコキシ基を表す。 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  は、同一でも異なっていてもよく、置換基を有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表す。 $\text{R}^6$  は、置換基を有していてもよい炭素数 20 以下の 2 個の炭化水素基を表す。 $n$  は、

0~4の整数を表す。

前記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、炭素数1~14の炭化水素基が好ましい

【0077】

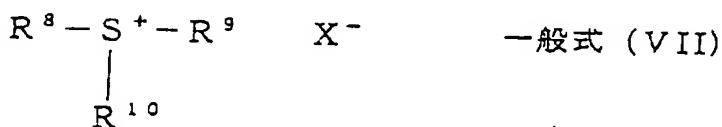
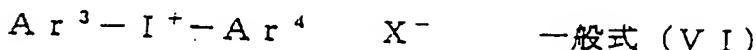
前記一般式(I)~(V)で表される酸発生剤の好ましい態様は、本発明者らが先に提案した特願平11-320997号明細書段落番号[0197]~[0222]に詳細に記載されている。これらの化合物は、例えば、特開平2-100054号、特開平2-100055号に記載の方法により合成することができる

【0078】

また、(E)-酸発生剤として、ハロゲン化物やスルホン酸等を対イオンとするオニウム塩も挙げることができ、中でも、下記一般式(VI)~(VIII)で表されるヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩のいずれかの構造式を有するものを好適に挙げることができる。

【0079】

【化7】



【0080】

前記一般式(VI)~(VIII)中、 $X^-$ は、ハロゲン化物イオン、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 又は $R^7SO_3^-$ を表し、ここで、 $R^7$ は、置換基を有していてもよい炭素数20以下の炭化水素基を表す。 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表す。 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、置換基を有していてもよい炭素数18以下の炭化水素基を表す。

このようなオニウム塩は、特開平10-39509号公報段落番号[0010]～[0035]に一般式(I)～(III)の化合物として記載されている。

## 【0081】

酸発生剤の添加量としては、感光層の全固形分重量に対し0.01～50重量%が好ましく、0.1～25重量%がより好ましく、0.5～20重量%が最も好ましい。

前記添加量が、0.01重量%未満であると、画像が得られないことがあり、50重量%を超えると、平版印刷版原版とした時の印刷時において非画像部に汚れが発生することがある。

上述の酸発生剤は単独で使用してもよいし、2種以上を組合わせて使用してもよい。

## 【0082】

## [(F) 架橋剤]

次に、架橋剤について説明する。架橋剤としては、以下のものが挙げられる。

- (i) ヒドロキシメチル基若しくはアルコキシメチル基で置換された芳香族化合物
- (ii) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物
- (iii) エポキシ化合物

## 【0083】

以下、前記(i)～(iii)の化合物について詳述する。

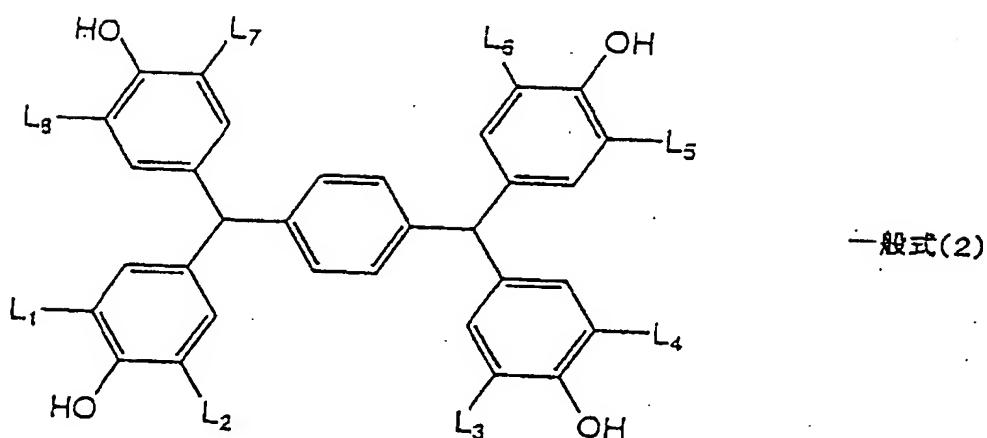
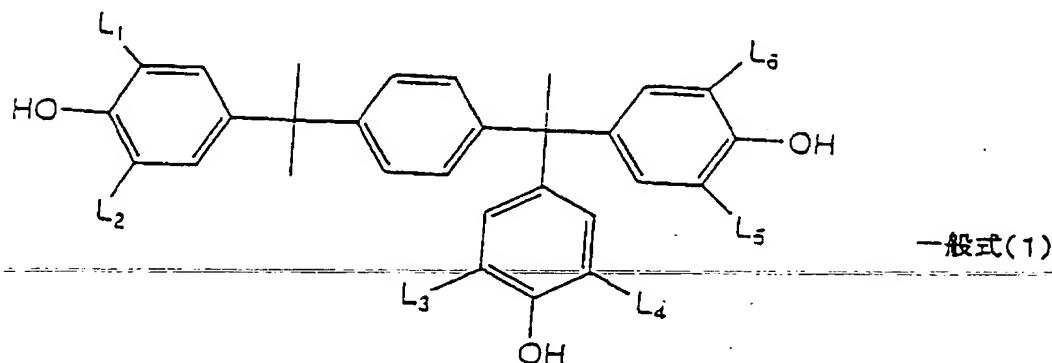
前記(i)ヒドロキシメチル基若しくはアルコキシメチル基で置換された芳香族化合物としては、例えば、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基若しくはアルコキシメチル基でポリ置換されている芳香族化合物又は複素環化合物が挙げられる。但し、レゾール樹脂として知られるフェノール類とアルデヒド類とを塩基性条件下で縮重合させた樹脂状の化合物も含まれる。

ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基でポリ置換された芳香族化合物又は複素環化合物のうち、中でも、ヒドロキシ基に隣接する位置にヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有する化合物が好ましい。

また、アルコキシメチル基でポリ置換された芳香族化合物又は複素環化合物では、中でも、アルコキシメチル基が炭素数18以下の化合物が好ましく、下記一般式(1)～(4)で表される化合物がより好ましい。

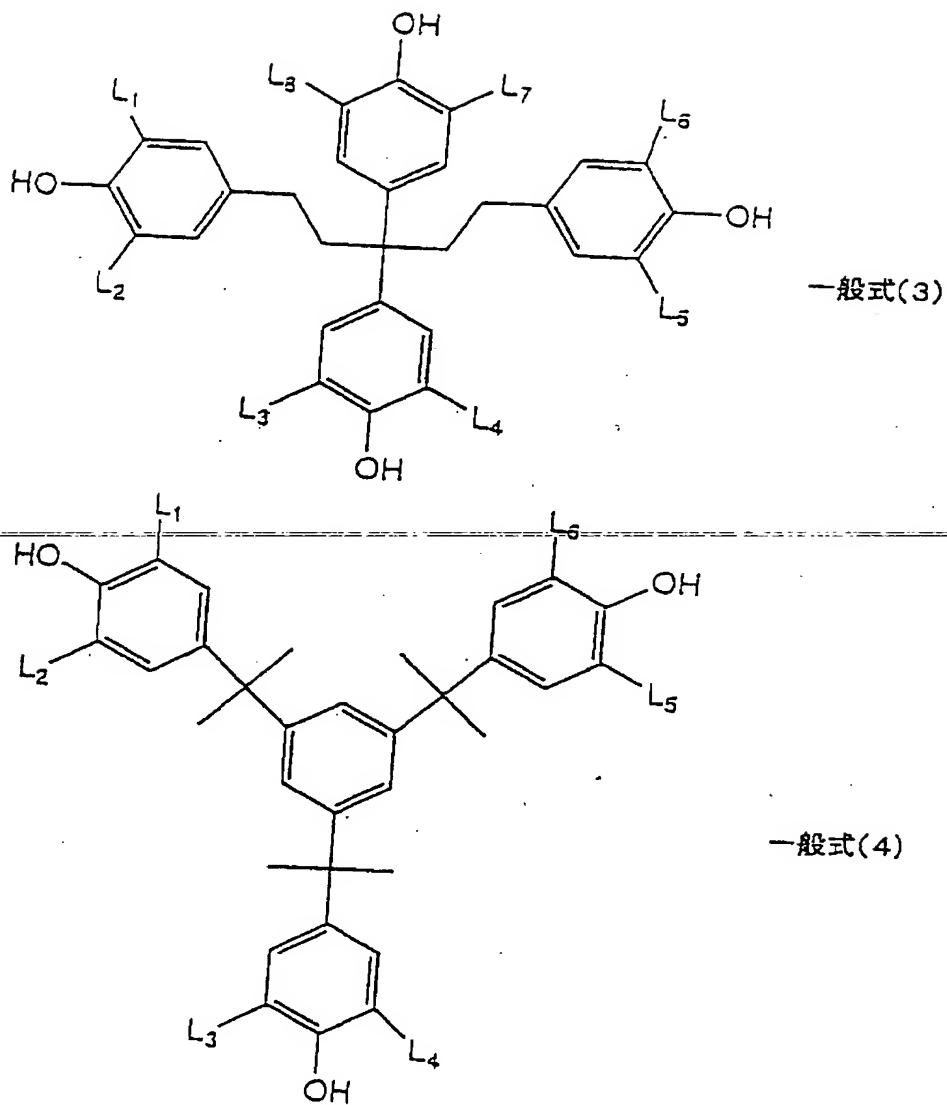
【0084】

【化8】



【0085】

【化9】



【0086】

前記一般式(1)～(4)中、L<sub>1</sub>～L<sub>8</sub>は、それぞれ独立に、メトキシメチル、エトキシメチル等の、炭素数18以下のアルコキシ基で置換されたヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。

これらの架橋剤は、架橋効率が高く、耐刷性を向上できる点で好ましい。

【0087】

(ii) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシリオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開（以下、「E P - A」と

示す。) 第0, 133, 216号、西独特許第3, 634, 671号、同第3, 711, 264号に記載の、单量体及びオリゴマー-メラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0, 212, 482号明細書に記載のアルコキシ置換化合物等が挙げられる。

なかでも、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が好ましく、N-アルコキシメチル誘導体が最も好ましい。

#### 【0088】

(iii) エポキシ化合物としては、1以上のエポキシ基を有する、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物が挙げられ、例えば、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。

その他、米国特許第4, 026, 705号、英国特許第1, 539, 192号の各明細書に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

#### 【0089】

架橋剤として、前記(i)～(iii)の化合物を用いる場合の添加量としては、感光層の全固形分重量に対し5～80重量%が好ましく、10～75重量%がより好ましく、20～70重量%が最も好ましい。

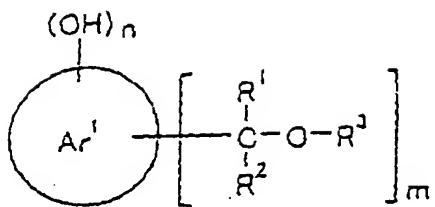
前記添加量が、5重量%未満であると、得られる画像記録材料の感光層の耐久性が低下することがあり、80重量%を超えると、保存時の安定性が低下することがある。

#### 【0090】

本発明においては、架橋剤として、(iv) 下記一般式(5)で表されるフェノール誘導体も好適に使用することができる。

#### 【0091】

## 【化10】



一般式(5)

## 【0092】

前記一般式(5)中、 $Ar^1$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。

原料の入手性の点で、前記芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環が好ましい。また、その置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1~2以下の炭化水素基、炭素数1~2以下のアルコキシ基、炭素数1~2以下のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基等が好ましい。

## 【0093】

上記のうち、高感度化が可能である点で、 $Ar^1$ としては、置換基を有していないベンゼン環、ナフタレン環、或いは、ハロゲン原子、炭素数6以下の炭化水素基、炭素数6以下のアルコキシ基、炭素数6以下のアルキルチオ基又はニトロ基等を置換基として有するベンゼン環又はナフタレン環がより好ましい。

## 【0094】

## [(G)アルカリ水可溶性高分子化合物]

本発明に係る架橋層に使用可能なアルカリ水可溶性高分子化合物としては、先にオーバーコート層において詳述したアルカリ水可溶性高分子中、特にノボラック樹脂や側鎖にヒドロキシアリール基を有するポリマー等が挙げられる。前記ノボラック樹脂としては、フェノール類とアルデヒド類を酸性条件下で縮合させた樹脂が挙げられる。

## 【0095】

本発明においては、この感光層の硬化した領域が画像部を形成するが、表面に

存在するオーバーコート層は現像により速やかに除去されことが好ましいため、感光層とオーバーコート層とを構成するアルカリ水可溶性高分子は互いに相溶しないものを選択することが好ましい。

ここで、互いに相溶しないとは、2種の高分子（それぞれが共重合体又は2種以上の一相の混合物である場合を含む）の組合せが、外観上、一相の固体或いは液体にならないことを意味するものであり、両者を混合して、目視又は走査型電子顕微鏡で断面写真を撮影し、観察するにより確認できる。

2種以上の互いに相溶しない高分子の組み合わせに用いられる高分子の基本的な化合物としては、ウレタン系高分子化合物、アクリル系高分子化合物、スチレン系高分子化合物、ノボラック樹脂、ジアゾ樹脂、アミド系高分子化合物、ポリエーテル化合物等が挙げられる。これらの高分子に前記した酸性基を導入することでアルカリ現像液に対して可溶性にすることができる。なお、好適な組み合わせとしては、アクリル系又はウレタン系高分子化合物とノボラック樹脂、ノボラック樹脂とジアゾ樹脂、アクリル系又はウレタン系高分子化合物とジアゾ樹脂、の組合せが挙げられる。

#### 【0096】

##### [その他の成分]

本発明では、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別がつきやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、感光層塗布液全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

#### 【0097】

また、本発明においては、感光層は光重合層である場合、塗布液の調製中あるいは保存中においてラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ

—t-ブチル-*p*-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'—チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'—メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1重量%～約10重量%が好ましい。

## 【0098】

また、本発明における感光層塗布液中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

## 【0099】

さらに、本発明に係る感光層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

## 【0100】

本発明の平版印刷版原版の感光層を形成するには、通常、感光層塗布液に必要な上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、

アーブチルラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。

## 【0101】

また、本発明に係る感光層として、上記光重合層、酸架橋層のほか、公知の共有結合形成性の感光層を適用することもできる。具体的には、例えば、本願出願人が先に提案した特開平7-306528号公報に記載の赤外線吸収剤と分子内に2個以上のジアゾニオ基を有するジアゾニウム化合物との組み合わせや、特開平9-43845号公報に記載の赤外線吸収剤と熱により酸を発生する側鎖を有する特定の繰り返し単位を有する高分子化合物とを含有するネガ型画像記録材料などを感光層の成分として適用できる。

## 【0102】

これらの感光層の塗布量についていえば、塗布、乾燥後に得られる支持体上の高分子層の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、平版印刷版原版として用いられる場合は、一般的に0.1~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。

塗布する方法としては種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

## 【0103】

## [支持体]

支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等を挙げることができる。

## 【0104】

本発明で使用する支持体としては、ポリエスチルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精鍊技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来から公知公用の素材のアルミニウム板を適宜利用することができる。

## 【0105】

本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm～0.6mm程度、好ましくは0.15mm～0.4mm、特に好ましくは0.2mm～0.3mmである。

## 【0106】

アルミニウム板は粗面化して用いるが、粗面化するに先立ち、所望により表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理を行うこともできる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

## 【0107】

このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッティング

処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

## 【0108】

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化被膜の量は1.0g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなつて、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

## 【0109】

陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

## 【0110】

支持体と高分子層との間には、必要に応じて、下塗り層を設けることもできる。下塗り層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有しても

よいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや $\beta$ -アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

## 【0111】

また、本発明においては、既述の如く下塗り層に多官能アミン化合物を添加することもできる。この場合上記他の有機化合物とともに下塗り層を形成してもよいし、多官能アミン化合物のみにより下塗り層を形成してもよい。

## 【0111-2】

下塗り層の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$  が適当であり、好ましくは $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$  である。上記の被覆量が $2 \text{ mg/m}^2$  よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない場合がある。また、 $200 \text{ mg/m}^2$  より大きくても同様である。

## 【0113】

製造された平版印刷版は、通常、像露光、現像処理を施され、製版される。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。なお、本発明の平版印刷版原版の特徴である感光層の硬膜度の局所的調整にあたっては、前記感光層の光学濃度の調整に加えて、この露光に用いる赤外線レーザの出力エネルギーを調節し、深部に到達し得るレーザの光量を調節することにより、光膜度の制御をより効果的に行うことができる。

## 【0114】

## 〔現像液〕

本発明に係る平版印刷版の現像、製版に用いられる現像液及び補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。

本発明の平版印刷版原版の現像に用いられる現像液及び現像補充液は、pH 9.0~13.5、より好ましくは10.0~13.3のアルカリ水溶液である。

例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせて用いられる。

## 【0115】

これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 $\text{SiO}_2$ とアルカリ金属酸化物 $\text{M}_2\text{O}$ の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

なお、このようなアルカリ現像液については、本発明者が先に提案した特願2000-144732号明細書段落番号【0132】乃至【0144】において詳述され、これらの記載は本発明にも適用できる。

## 【0116】

上記現像液および補充液を用いて現像処理された平版印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有する rinsing 液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版原版を上記方法により製版した印刷版を使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

## 【0117】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。本発明により得られた平版印刷版も、この自

動現像機にて処理を施すことができるものである。この自動現像機は一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながらポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

## 【0118】

以上の処理を施された平版印刷版は、所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができる。耐刷力を向上させる目的で、バーニング処理を施してもよい。平版印刷版をバーニング処理する場合には、該バーニング処理前に、特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に平版印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーティングによる塗布などが適用される。また、塗布した後にスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にするとより好ましい。整面液の塗布量は一般に0.03~0.8g/m<sup>2</sup>（乾燥重量）が適当である。

## 【0119】

整面液が塗布された平版印刷版を乾燥した後、バーニングプロセッサー（たとえば富士写真フィルム（株）より販売されているバーニングプロセッサー：「BP-1300」）などで高温に加熱してもよい。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180~300℃の範囲で1~20分の範囲が好ましい。

## 【0120】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来から行われている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を

含有する整面液が使用された場合には、ガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することもできる。

## 【0121】

この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等に組込まれ、用紙等の印刷に用いられる。

## 【0122】

## 【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

## 【支持体の作成】

厚さ0.3-0mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストン-水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い水洗後、さらに2%HNO<sub>3</sub>に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。

## 【0123】

## 【下塗り】

次に、このアルミニウム支持体に下記下塗り液1をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被服量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

## 【0124】

## &lt;下塗り液1&gt;

・エチルメタクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-	
プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比75:15の共重合体	0.1g
・2-アミノエチルホスホン酸	0.1g
・メタノール	50g
・イオン交換水	50g

## 【0125】

## [感光層]

次に、下記感光層塗布液〔P-1〕を調整し、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して感光層を形成した。乾燥後の被覆量は1.2~1.3g/m<sup>2</sup>の範囲内であった。

## 【0126】

## &lt;感光層塗布液〔P-1〕&gt;

・赤外線吸収剤 (IR-6)	0.20g
・オニウム塩 (SB-1)	0.30g
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	1.00g

・アリルメタクリレートとメタクリル酸の

モル比80:20の共重合体

(重量平均分子量12万)	1.00g
・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.04g
・ケイ素系界面活性剤	0.03g

(TEGO GLIDE 100 (商品名)

テゴケミーサービス社(Tego Chemie Service GmbH)製)

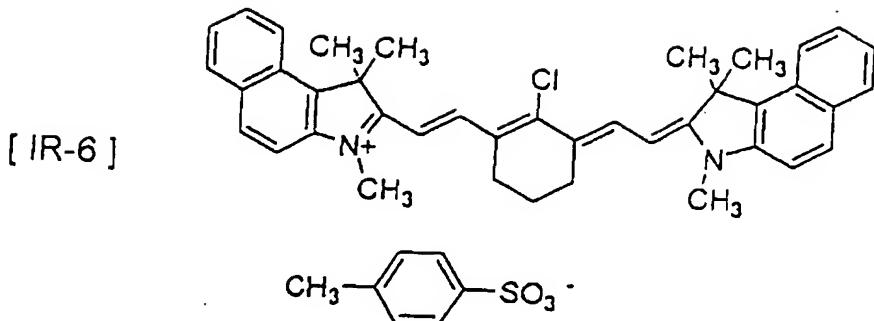
・メチルエチルケトン	9.0g
・メタノール	10.0g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.0g

## 【0127】

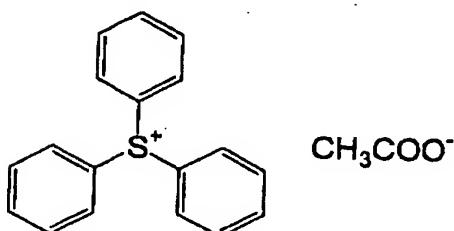
なお、上記感光層塗布液〔P-1〕に使用した赤外線吸収剤 (IR-6) 及びオニウム塩 (SB-1) の構造は以下に示す通りである。

## 【0128】

【化11】



(SB-1)



【0129】

[オーバーコート層]

下記のオーバーコート層塗布液1を調製し、スライドホッパーにより塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で1分間乾燥して、表面にオーバーコート層を有する実施例1の平版印刷版原版を得た。オーバーコート層の塗布量は、0.3g/m<sup>2</sup>であった。また、オーバーコート層形成後の表面の空中水滴接触角を、協和界面科学（株）製、CA-Zを用いて測定したところ、約70°であり、表面は好ましい疎水性を有していた。

&lt;オーバーコート層塗布液1&gt;

- ・コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステルと  
エチルメタクリレート共重合体（モル比20:80）

の10重量%水分散液	30g
・非イオン性界面活性剤 (EMAREX NP-10 日本エマルジョン社(株)製)	0.05g
・イオン交換水	69.95g

## 【0130】

## [アブレーションの評価]

得られた平版印刷版原版の感光層を有する面をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムで覆い、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したCree社製Trendsetter 3244VFSにて、版面エネルギー200mJ/cm<sup>2</sup>で露光した。露光後、PETフィルムを外し、着色の状態を目視にて確認した。PETフィルムには着色が無く、アブレーションの発生がないことがわかった。

## 【0131】

## [インキ着肉性の評価]

富士写真フィルム(株)製自動現像機スタブロン900NPに、現像液として下記組成物[G]を、さらにガム液として富士写真フィルム(株)製FP-2Wの1:1水溶液を投入し、上記の露光済みの平版印刷版原版を現像およびガム引き処理し、平版印刷版を得た。得られた平版印刷版を小森コーポレーション(株)製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、印刷開始後、充分にインキがのった印刷物が得られるまでにどれだけの紙枚数が必要であったかを目視で判定したところ、20枚必要であった。

## 【0132】

## &lt;現像液[G]&gt;

・亜硫酸カリウム	0.05重量%
・水酸化カリウム	0.1重量%
・炭酸カリウム	0.2重量%
・エチレングリコールモノナフチルエーテル	4.8重量%
・EDTAの4Na塩	0.13重量%
・シリコーン系界面活性剤	0.02重量%

〔0 1 3 3〕

(比較例 1)

実施例1において、支持体上に感光層を設け、オーバーコート層を設けなかつた他は本発明と同様にして比較例1の平版印刷版原版を得た。

実施例 1 と同様にして感光層表面の空中水滴接触角を測定したところ、約 70° であり、表面疎水性を示すことがわかった。

[0 1 3 4]

得られた比較例1の平版印刷版原版を実施例1と同様にして評価した。まず、アブレーションの評価を行ったところ、露光後のPETフィルムはわずかに緑色の着色が観察され、アブレーションの発生が認められた。

また、実施例1と同様にして、インキ着肉性の評価を行ったところ、印刷開始後、充分にインキがのった印刷物が得られるまでに必要な枚数は、20枚であった。

[0 1 3 5]

### (比較例2)

実施例1において、支持体上に感光層を設けた後、本発明の前記オーバーコート層塗布液に代えて、下記のオーバーコート層塗布液2を使用した他は本発明と同様にして比較例2の平版印刷版原版を得た。

実施例1と同様にして平版印刷版原版の感光層側表面の空中水滴接触角を測定したところ、拡張漏れを示し、数値としては10°以下であり、表面が親水性であることがわかった。

[0136]

### ＜オーバーコート層塗布液 2＞

・ポリビニルアルコール 3.0g

(ケン化度9.8, 5モル%、重合度500)

・非イオン性界面活性剤 0.05 g

(EMAREX NP-10 日本エマルジョン社(株) 製)

・イオン交換水 96.95 g

## 【0137】

得られた比較例2の平版印刷版原版を実施例1と同様にして評価した。まず、アブレーションの評価を行ったところ、露光後のP E T フィルムには着色がみられず、アブレーションの発生はないことがわかった。

また、実施例1と同様にして、インキ着肉性の評価を行ったところ、印刷開始後、充分にインキがのった印刷物が得られるまでに必要な枚数は60枚であった。

このことから、本発明に係る疎水性のアルカリ水可溶性高分子を含むオーバーコート層を有する平版印刷版原版は、露光時のアブレーションの発生が抑制され、且つ、インク着肉性に優れていることが確認された。

## 【0138】

(実施例2)

## 〔特定の共重合体1の合成〕

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツ口フラスコにメタクリル酸31.0g(0.36モル)、クロロギ酸エチル39.1g(0.36モル)及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g(0.36モル)を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

## 【0139】

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g(0.30モル)を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた(収量46.9g)。

## 【0140】

次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた20ml三ツ口フラスコに、N-

(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド4.61g (0.0192モル)、メタクリル酸エチル2.94g (0.0258モル)、アクリロニトリル0.80g (0.015モル) 及びN, N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬(株)製) 0.15g を加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド4.61g、メタクリル酸エチル2.94g、アクリロニトリル0.80g、N, N-ジメチルアセトアミド及び「V-65」0.15g の混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体1の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ53,000であった。

## 【0141】

## 〔基板の作製〕

厚み0.3mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミスー水懸濁液を用いてこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30℃で10秒処理し、下記下塗り液2を塗布し、塗膜を80℃で15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m<sup>2</sup>であった。

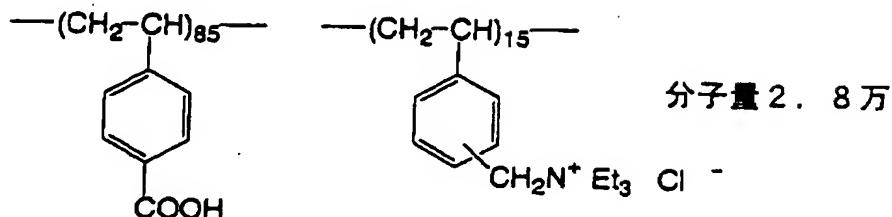
## 【0142】

## &lt;下塗り液2&gt;

・分子量2. 8万の下記共重合体	0. 3 g
・メタノール	100 g
・水	1 g

【0143】

【化12】



【0144】

以下の感光層塗布液 [P-2] を調整した。得られた基板に、この感光液1を塗布量が1. 3 g / m<sup>2</sup>になるよう塗布し、平版印刷版1を得た。

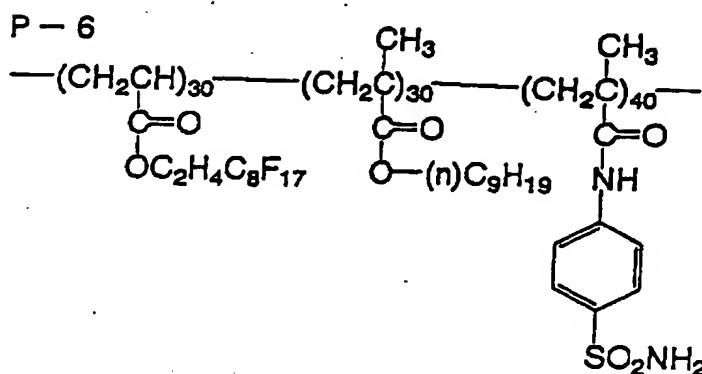
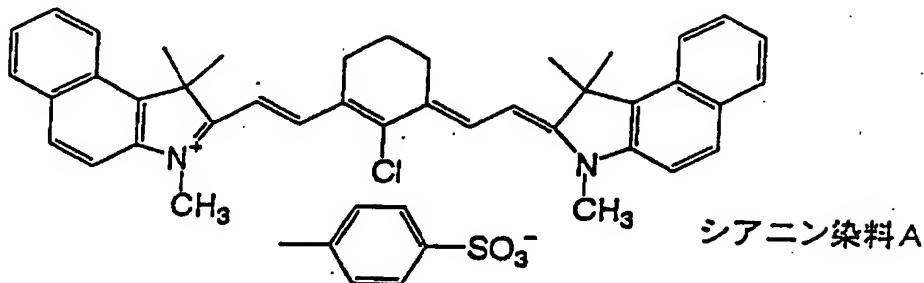
&lt;感光層塗布液 [P-2]&gt;

・フッ素含有ポリマーP-6 (下記構造)	0. 03 g
・特定の共重合体1	0. 75 g
・m, p-クレゾールノボラック (m, p比=6/4、重量平均分子量3, 500、未反応クレゾール0. 5重量%含有)	0. 25 g
・p-トルエンスルホン酸	0. 003 g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0. 03 g
・シアニン染料A (下記構造)	0. 03 g
・ピクトリアピュアブルーB OHの対イオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0. 015 g
・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンヘキサフルオロリン酸塩	0. 02 g
・フッ素系界面活性剤	0. 05 g
（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	
・γ-ブチルラクトン	10 g

- ・メチルエチルケトン 10 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8 g

【0145】

【化13】



【0146】

[オーバーコート層]

下記のオーバーコート層塗布液2を調製し、スライドホッパーにより塗布し、温風式乾燥装置にて120℃で1分間乾燥して、表面にオーバーコート層を有する実施例2の平版印刷版原版を得た。オーバーコート層の塗布量は、0.3g/m<sup>2</sup>であった。また、オーバーコート層形成後の表面の空中水滴接触角を実施例1と同様にして測定したところ、約70°であり、表面は好ましい疎水性を有していた。

&lt;オーバーコート層塗布液3&gt;

- ・スチレンとp-ビニル安息香酸共重合体

（モル比80:20）の10重量%水分散液 . . . . . 30g  
 ・非イオン性界面活性剤 . . . . . 0.05g  
 （EMAREX NP-10 日本エマルジョン社（株）製）  
 ・イオン交換水 . . . . . 69.95g

## 【アブレーションの評価】

得られた平版印刷版原版の感光層を有する面をPETフィルムで覆い、実施例1と同様にしてアブレーションの有無を目視にて確認したところ、PETフィルムには着色が無く、アブレーションの発生がないことがわかった。

## 【0147】

## 【インキ着肉性の評価】

その後、上記の露光済みの平版印刷版原版をもちいて、現像液を以下に示す現像液[H]に代えた他は、実施例1におけるのと同様にしてインキ着肉性を評価した。印刷開始後、充分にインキがのった印刷物が得られるまでに必要な枚数は20枚であった。

## 【0148】

## 現像液[H]

・Dソルビット . . . . . 2.5重量%  
 ・水酸化ナトリウム . . . . . 0.85重量%  
 ・ジエチレントリアミンペンタ  
 （メチレンホスホン酸）5Na塩 . . . . . 0.05重量%  
 ・水 . . . . . 96.6重量%

## 【0149】

## (比較例3)

実施例2において、支持体上に感光層を設け、オーバーコート層を設けなかつた他は本発明と同様にして比較例3の平版印刷版原版を得た。

実施例1と同様にして感光層表面の空中水滴接触角を測定したところ、約70°であり、表面疎水性を示すことがわかった。

## 【0150】

得られた比較例3の平版印刷版原版を実施例1と同様にして評価した。まず、

アブレーションの評価を行ったところ、露光後のP E Tフィルムはわずかに緑色の着色が観察され、アブレーションの発生が認められた。

また、実施例1と同様にして、インキ着肉性の評価を行ったところ、印刷開始後、充分にインキがのった印刷物が得られるまでに必要な枚数は、15枚であった。

#### 【0151】

##### (比較例4)

実施例1において、支持体上に感光層を設けた後、本発明の前記オーバーコート層塗布液に代えて、下記のオーバーコート層塗布液4を使用した他は本発明と同様にして比較例4の平版印刷版原版を得た。

実施例1と同様にして平版印刷版原版の感光層側表面の空中水滴接触角を測定したところ、拡張漏れを示し、数値としては10°以下であり、表面が親水性であることがわかった。

#### 【0152】

##### <オーバーコート層塗布液4>

- ・カルボキシメチルセルロースナトリウム塩·····3.0g
- ・非イオン性界面活性剤·····0.05g  
(EMAREX NP-10 日本エマルジョン社(株)製)
- ・イオン交換水·····96.95g

#### 【0153】

得られた比較例4の平版印刷版原版を実施例1と同様にして評価した。まず、アブレーションの評価を行ったところ、露光後のP E Tフィルムには着色がみられず、アブレーションの発生はないことがわかった。

また、実施例1と同様にして、インキ着肉性の評価を行ったところ、印刷開始後、充分にインキがのった印刷物が得られるまでに必要な枚数は80枚であった。

このことから、本発明に係る疎水性のアルカリ水可溶性高分子を含むオーバーコート層を有する平版印刷版原版は、露光時のアブレーションの発生が抑制され、且つ、インク着肉性に優れていることが確認された。

【0154】

【発明の効果】

本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて、コンピューター等のデジタルデータから記録することにより直接製版が可能であり、赤外線レーザに対し高感度で記録時の感光層のアブレーションが抑制され、且つ、インク着肉性に優れ、印刷時の着肉不良による損紙の発生を抑制しうるネガ型平版印刷版原版を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて、コンピューター等のデジタルデータから記録することにより直接製版が可能であり、赤外線レーザに対し高感度で記録時の感光層のアブレーションが抑制され、且つ、印刷時の着肉不良による損紙の発生を抑制しうるネガ型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、光熱変換剤と架橋性或いは重合性化合物とを含有し、光又は熱の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が低下する感光層と、疎水性、且つ、アルカリ水可溶性の高分子を含有するオーバーコート層と、を順次設けてなることを特徴とする。疎水性アルカリ水可溶性高分子としては、分子内にアルカリ可溶性基を有し、被膜形成を有するものであって、被膜の空中水滴接觸角が30°以上であるものを用いる。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社